

IMPACT DE LA POLLUTION URBAINE SUR LES MATERIAUX DU PATRIMOINE CULTUREL

Anne CHABAS, Tiziana LOMBARDO, Patrick AUSSET, LISA

UPVM - CNRS 7583,

61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil

Tél : 01.45.17.16.74. Fax : 01.45.17.16.75.

Courriel : chabas@lisa.univ-paris12.fr lombardo@lisa.univ-paris12.fr

& ausset@lisa.univ-paris12.fr

Résumé

Qu'il soit extrait d'une carrière ou produit industriellement, un matériau est soumis à l'action de l'environnement dès sa mise en oeuvre. Ce sont les interactions successives entre l'environnement et le matériau qui vont entraîner un changement de son aspect et de ses caractéristiques. En d'autres termes, le matériau subit une altération c'est-à-dire un vieillissement. Dans un premier temps, les interactions matériaux-atmosphères créent des modifications qui intéressent la surface du matériau. Par la suite, l'altération progresse vers la profondeur entraînant ainsi une perte de matière plus conséquente. La progression de l'altération dépend des propriétés intrinsèques du matériau et de l'agressivité du milieu. Généralement, un environnement urbain montre des concentrations fortes en polluants gazeux et particulaires. Les gaz sont capables de générer des acides plus ou moins forts qui vont interagir avec le substrat entraînant une perte de matière par dissolution ou bien la formation d'encroûtement. Quant aux particules, elles peuvent catalyser des réactions de sulfatation, favoriser la fixation d'eau ou encore entraîner par leur dépôt un noircissement progressif des façades. Ces altérations engendrent des coûts d'entretien et de restauration considérable qui préoccupent de plus en plus les pouvoirs publics. Des normes en matière de qualité de l'air ont été fixées pour la santé et les écosystèmes mais restent à établir pour la préservation des matériaux du patrimoine culturel. Par ailleurs, la formulation par les industriels de matériaux à encrassement réduit trouvera certainement des applications dans le domaine de la conservation des matériaux du patrimoine.

L'objectif de cet article est de montrer la vulnérabilité du matériau vitreux vis-à-vis de la pollution atmosphérique et d'évoquer l'utilisation de verre autonettoyant pour diminuer l'impact de la pollution particulaire sur ces matériaux.

1. Introduction

Il est à présent couramment admis que l'environnement a un impact sur les matériaux du bâti. Si la pierre occupait une place prépondérante dans les constructions du passé, le verre fait partie des matériaux privilégiés de l'architecture moderne. La pyramide du Louvre, la Bibliothèque nationale de France et l'Institut du monde arabe en sont de bons exemples. L'utilisation du verre pose cependant des problèmes de maintenance et de conservation. En effet, en environnement urbain, un verre subit inévitablement des processus de vieillissement. Les facteurs intrinsèques influençant l'altération et le vieillissement du verre sont sa

composition chimique (verre durable ou non durable) et sa surface (lisse ou rugueuse). Les facteurs extrinsèques sont l'eau liquide, la température, l'humidité relative, les polluants gazeux et particulaires, les micro-organismes. La combinaison de ces facteurs peut donner naissance à des processus d'altération comme la lixiviation (attaque acide), la corrosion (attaque basique), la genèse d'encroûtement, la précipitation de néocristallisations salines et l'encrassement (soiling) par dépôt et rémanence de polluants micro et nanoparticulaires. A travers des exemples du patrimoine culturel ancien et contemporain, la vulnérabilité des matériaux vitreux face à la pollution atmosphérique gazeuse et micro à nanoparticulaire sera illustrée.

2. Le cas des verres de vitraux

2.1 Composition

Les verres des vitraux médiévaux sont des verres d'oxydes à base de silice. Ils sont issus de la fusion de sables fins et quartzeux (ex : sables de Fontainebleau). Après un refroidissement rapide, la silice (oxyde formateur), s'organise en un réseau tridimensionnel désordonné de tétraèdres $(\text{SiO}_4)^{4-}$ liés entre eux par des oxygènes pontants. Dans cette charpente ainsi constituée s'insèrent des oxydes alcalins (ex. K_2O), dit modificateurs, qui modifient le réseau vitreux en cassant certaines liaisons entre les atomes d'oxygène. Ces oxydes, à l'état de sels naturels ou de cendres végétales (hêtre, fougères...), sont mélangés au sable pour abaisser le point de fusion du verre vers 1050°C . Des oxydes alcalino-terreux sont également rajoutés au mélange pour améliorer la résistance chimique du verre (ex. CaO , MgO sous forme de poudre calcitique et dolomitique). Ces derniers sont appelés stabilisants.

Prenons l'exemple d'un verre de vitrail de la Sainte-Chapelle prélevé sur la baie 102, panneau 58 (Scène de Saint Jean-Baptiste). Celui-ci a une composition silico-calco-potassique avec une quantité assez significative en magnésium et en phosphore (Munier, 2000). Avec une teneur en silice inférieure à 60%, il rentre dans la catégorie des verres peu durables de type IV (classification de Hench, 1978).

2.2 Altération atmosphérique des verres de vitraux

La composition chimique du verre évoqué dans le paragraphe précédent aura une grande incidence sur les altérations qui se formeront à la fois sur et sous sa surface. Sous sa surface, ce verre montre une couche de silice hydratée appauvrie en K et en Ca. Cet appauvrissement en éléments modificateurs indique un processus de *lixiviation*. La lixiviation ou interdiffusion est un processus d'altération lié à la diffusion de l'eau (H^+ ou H_3O^+) dans le réseau vitreux (Doremus, 1975, 1979; Smets et Lommen, 1983; Smets et Tholen, 1985). Ce processus commence à l'extrême surface du verre (hydratation du verre sain), puis progresse en profondeur grâce à un processus d'échange avec les ions modificateurs (interdiffusion, attaque de type électrophile). Cette réaction est aussi qualifiée d'attaque acide. La couche lixiviée montre généralement une épaisseur s'échelonnant de la dizaine de microns au millimètre (Römich, 1999) ainsi qu'une fissuration parallèle et perpendiculaire à la surface (Sterpenish et Libourel, 2001). D'un point de vue cinétique de réaction, le processus de lixiviation est régi par une loi de diffusion de type Fick. La quantité de substance qui diffuse à un instant donné est proportionnelle à la racine carrée du temps (Sholze, 1991).

La surface du verre de vitrail étudié est parsemée de cratères de *corrosion* (figure 1). La corrosion (ou dissolution) est un processus de détérioration qui correspond à la rupture des liaisons siloxanes (Si-O-Si) qui constituent la charpente du verre. Selon plusieurs auteurs (Douglas et El-Shamy, 1967; Paul, 1977; Zarzycki, 1982; Sholze, 1991; Chartier, 1997), la

corrosion se produit lorsque la quantité d'eau en contact avec la surface du verre est faible. Ce processus fait souvent suite à la lixiviation du verre, car celle-ci consomme les ions H^+ et enrichit donc le milieu en ions OH^- . Le phénomène de corrosion qui se déroule en milieu basique est indépendant de la composition du verre. Il n'existe donc pas de verres qui puissent résister à ce processus (El-Shamy et Douglas, 1972). Dans la littérature, la limite entre la lixiviation et la corrosion est fixée à pH 7 (Römich et al., 1998), pH 9 (Douglas et El-Shamy, 1967; El-Shamy et Douglas, 1972; Paul, 1977; Bunker, 1994, Chartier, 1997, Verità, 2001) ou encore pH 10 (Hench et Clark, 1978; Zarzycki, 1982).

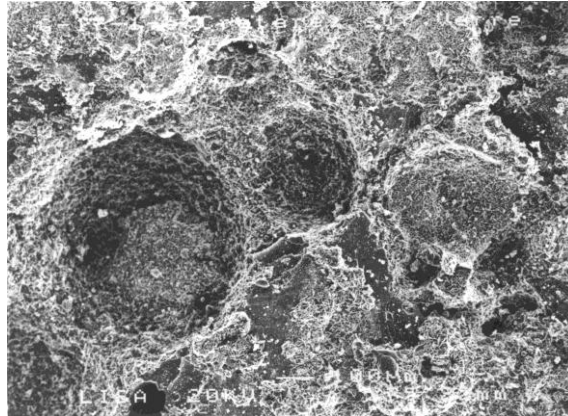


Figure 1 : Cratère de corrosion allant jusqu'à 50 μm de diamètre observés sur un fragment de verre de vitrail de la Sainte-Chapelle (baie 102, panneau 58), extrait de Munier (2000).

Des *encroûtements gypseux* (Figure 2) sont également observés sur les verres de vitraux anciens de la Sainte-Chapelle à Paris (Munier et Lefèvre, 2000). Ils peuvent atteindre une épaisseur millimétrique. Leur ciment est principalement constitué de gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) avec parfois de la syngénite ($K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$) et de la calcite ($CaCO_3$). Beaucoup de particules atmosphériques de composition chimique et de morphologie variées sont incluses dans cette matrice. Des cendres volantes issues de la combustion du fuel lourd et du charbon sont identifiables (Lefèvre et al., 1998). Les encroûtements sont généralement le résultat d'une interaction entre les polluants gazeux (SO_2 principalement), l'eau, les particules minérales et les cations modificateurs du substrat vitreux. Cette interaction entraîne la cristallisation de sels qui recouvrent petit à petit la surface du verre. En conséquence, le verre perd sa propriété de transparence à cause de la formation d'une couche de silice hydratée recouverte d'un enchevêtrement de cristaux de nature gypseuse.

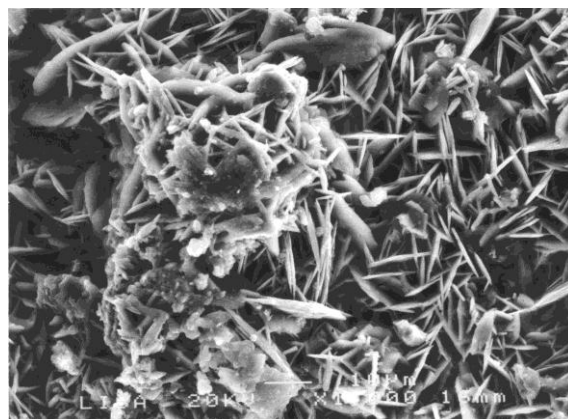


Figure 2: enchevêtrement de cristaux de gypse observés sur les verres de vitraux médiévaux de la Sainte-Chapelle, extrait de Munier (2000).

3. Le cas du verre à vitres

3.1 Composition

Comme les verres de vitraux, les verres à vitres sont généralement des verres d'oxydes. La silice SiO_2 est l'oxyde formateur du réseau vitreux, Na_2O l'oxyde alcalin modificateur et CaO l'oxyde alcalino-terreux stabilisant. Ainsi, le verre à vitre classique est composé principalement de SiO_2 , Na_2O et CaO (~93%). Avec une teneur en silice supérieure à 60%, il rentre dans la catégorie des verres durables de type II (classification de Hench, 1978).

3.2 Altération atmosphérique du verre à vitres

Exposé pendant deux ans en pollution urbaine de fond et en condition abritée et non abritée de la pluie conformément à la procédure détaillée par Tidblad et al. (2001), le verre à vitres révèle des *traces de lixiviation*. Un appauvrissement en Na^+ (et en Ca^{2+} dans une moindre mesure) et un enrichissement relatif en H^+ et Si^{4+} montre clairement un départ des ions modificateurs et un début d'hydratation du verre. Ce niveau lixivié a une épaisseur d'environ 44nm pour les verres abrités et 55nm pour les verres exposés à la pluie (Lombardo et al., 2005a). Cette valeur est bien évidemment très faible comparée à celle d'un verre peu durable (silico-sodo-potassique) exposé dans les mêmes conditions pendant 9 mois et qui atteint 8 μm (Munier et al., 2002). Elle atteste néanmoins que la lixiviation survient, avec une perte en Na plus importante entre 0 et 6 mois qu'entre 6 et 24 mois avec une stabilisation entre 12 et 24 mois. Par ailleurs, une bonne corrélation entre l'épaisseur du niveau lixivié et \sqrt{t} confirme également ce processus. Ceci tend à montrer que la pluie n'est pas le seul agent lixiviant. En conditions abritées, la condensation est suffisante pour engendrer ce phénomène, même si celui-ci est moins accentué.

De rares *traces de corrosion* sont observables sur le verre à vitres, qu'il ait été ou non exposé en site réel. Il n'est pas rare que les simples conditions de stockage du verre induisent des stagnations d'eau entre les plaques de verre engendrant ainsi une attaque basique. Il n'est pas prouvé actuellement que l'exposition à la pollution de l'air entraîne ce genre d'attaque.

Enfin, une altération importante des propriétés optiques du verre est constatée pour des verres exposés en environnement urbain, abrités ou non de la pluie. Cette altération est directement liée à un processus d'*encrassement* ou de *salissure* encore appelé « *soiling* ». Watt et Hamilton (2003) définissent ce processus de la façon suivante : « *Soiling is a visual nuisance resulting from the darkening of exposed surfaces by deposition of atmospheric particles* ». Une précision mérite cependant d'être apportée. En effet, comme l'a montré le bilan chimique, microscopique et optique réalisé par Lombardo et al. (2005b et c), les particules qui se déposent n'engendrent pas toutes un noircissement même si elles altèrent les propriétés optiques du verre, notamment en augmentant la diffusion ou la perte de transparence. De plus, le dépôt de particules atmosphériques n'est pas le seul processus à induire un changement des propriétés optiques. Des néocristallisations salines se forment aussi sur la surface du verre par réaction entre les particules atmosphériques déposées, le substrat vitreux, l'eau et les polluants gazeux. Il faut donc plutôt voir le soiling comme une altération des propriétés optiques du verre par une combinaison des phénomènes de dépôt et de néocristallisations à sa surface.

Parmi les particules présentes à la surface du verre à vitres, abrité de la pluie ou non, après 12 mois d'exposition à la pollution urbaine de fond, seul 0,01% en nombre intéressent la fraction géante (diamètre $>7 \mu\text{m}$). Les 1 à 3% suivants constituent la fraction grossière (1 à $7 \mu\text{m}$) et les 96 à 99% restants représentent la fraction fine ($<1 \mu\text{m}$). Les rares particules géantes ont un diamètre moyen proche de $15 \mu\text{m}$ et sont représentées par des particules terrigènes (grain de quartz et de calcite), des débris métalliques riches en Pb ou en Fe et des particules

biogéniques. Les grosses particules montrent un diamètre moyen proche de $2\text{ }\mu\text{m}$. Il s'agit de particules terrigènes issues de l'érosion du sol ou des monuments alentours, de la remobilisation de poussières, des chantiers de restauration et de construction), biogéniques (spores, pollens...) ou anthropiques (sulfates). Elles sont disposées de façon dispersée lorsqu'il s'agit de particules terrigènes ou biogéniques. Quant aux sels anthropiques, ils peuvent se présenter isolés ou en amas illustrant les traces laissées par l'évaporation de gouttelettes d'eau. Ce sont principalement des prismes de nature gypseuse ou bien des hexagones ou des rosettes de thénardite (Na_2SO_4). Les nitrates sont rarement décelables par microscopie électronique en balayage. Les fines particules sont isolées ou bien regroupées en amas qui ont tendance à couvrir progressivement la surface du verre, en particulier en condition non abritée (Figure 4). Cette fraction fine est représentée essentiellement par des suies carbonées émises par la combustion d'essence, de kérosène, de fioul léger et plus rarement par des petits sels riches en soufre.

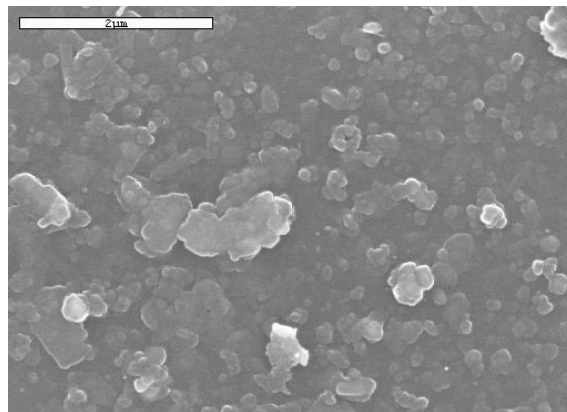


Figure 4 : Suies carbonées recouvrant la surface du verre à vitres après 12 mois d'exposition en atmosphère urbaine polluée et en condition non abritée de la pluie.

Le processus de *soiling* peut être quantifié au moyen de paramètres physiques simples comme la masse totale de dépôt et la mesure du flou (rapport de la lumière diffusée sur la lumière transmise par le verre). Etant donnée l'importance de la fraction carbonée et des sels solubles, des mesures des concentrations en ions par chromatographie ionique et en carbone total par thermocoulométrie donnent des indications pertinentes en matière de paramètres chimiques. L'évolution temporelle de la masse totale du dépôt montre une tendance générale à l'accroissement dans le cas des verres abrités et un comportement nettement plus chaotique dans le cas des verres soumis à la pluie, avec des concentrations trois fois plus faibles. Cette tendance à l'accroissement régulier pour les verres abrités est confirmée par les trois autres paramètres du *soiling*. Que ces données soient traitées individuellement ou ensemble, il apparaît que l'équation de Hill est l'expression mathématique la mieux adaptée pour établir un modèle empirique de l'évolution temporelle du *soiling* (Lombardo et al., 2005b et c). Les modèles de Schwar (1998) et d'Adams et al. (2002) proposant une forme exponentielle négative n'ont pas donné de meilleurs coefficients de corrélation que ceux de Hill. De plus, l'équation de Hill a été vérifiée pour des verres exposés dans les mêmes conditions à Athènes, Prague, Cracovie et Rome (Ionescu et al. 2006). Ce modèle définit une sigmoïde traduisant un phénomène à deux cinétiques. La première étape, rapide, indiquerait la capacité du verre à fixer la matière carbonée et la seconde, plus lente et tendant vers la saturation après un temps de *soiling* infini, montrerait que la matière présente à la surface du verre a une capacité moindre que le verre à fixer d'autres particules. Des recherches sont actuellement en cours pour approfondir ces mécanismes.

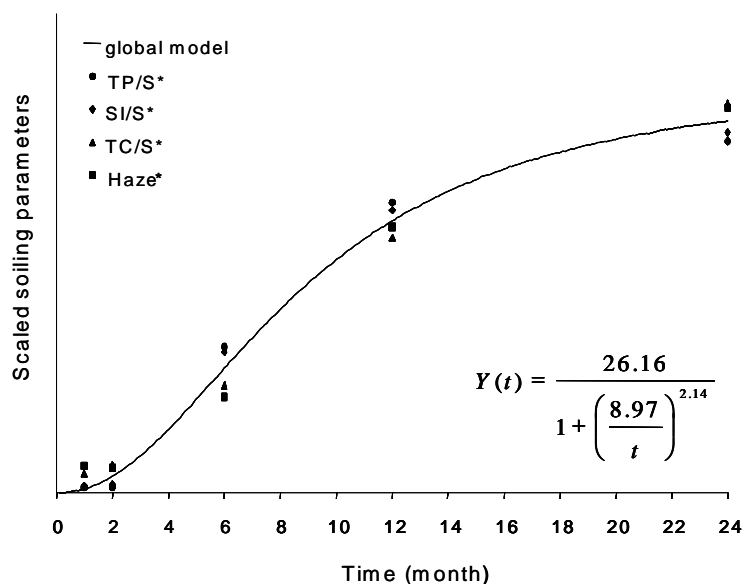


Figure 5 : Modèle empirique global du soiling à Paris obtenu à partir des paramètres normalisés suivants (masse totale de dépôt TP/S*, concentrations en ions solubles Si/S*, en espèces carbonés (TC/S*) et flou (Haze*)) (extrait de Lombardo et al. 2005b) - (Y : paramètre du soiling ; K : saturation atteinte après un temps de soiling infini = 26,16% pour le flou et 26,16 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ pour les autres paramètres ; M : temps de demi saturation = 8,97 mois ; H : coefficient de Hill ou valeur de la pente maximale ou mesure de la croissance du phénomène = 2.14%/mois pour le flou et 2.14 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ /mois pour les trois autres paramètres).

4. Le cas des verres autonettoyants

4.1 Composition

Les verres autonettoyants ont la même composition chimique que le verre à vitres. Une de leur face est munie d'une fine couche de TiO_2 . Celle-ci est appliquée sur le verre chaud (615°C) par un procédé de dépôt de vapeur chimique à pression atmosphérique. Le TiO_2 est un semi-conducteur photocatalytique qui, lorsqu'il est exposé aux radiations UV, produit des paires électron (e^-) / trou (h^+). Les électrons photogénérés réagissent avec O_2 (qui joue le rôle d'accepteur d'électrons) pour produire des radicaux $^{\circ}\text{O}_2^-$ et les trous réagissent avec l'eau (donneur d'électrons) pour produire des radicaux $^{\circ}\text{OH}$. Ces deux types de radicaux réactifs sont des espèces oxydantes, capables de décomposer les composés organiques présents à la surface du verre en molécules volatiles. Ces verres autonettoyants photocatalytiques sont également hydrophiles. Dans ce cas de l'hydrophilie, les électrons et les trous photogénérés réagissent différemment. Les électrons tendent à réduire les cations Ti (IV) en Ti (III). Les trous oxydent les anions O_2^- . Lors de ce processus, les atomes d'oxygène sont éjectés, ce qui crée des vides (oxygènes vacants) aussitôt occupés par les molécules d'eau dissociées (groupes OH adsorbés). Ce phénomène rend la surface hydrophile et l'eau, au lieu de se répartir sous forme de gouttes, a tendance à créer un film uniforme. Pour plus de détails sur les propriétés photocatalytiques et superhydrophiles, on pourra se reporter aux travaux de Linsebiger et al (1995) et de Fujishima et al. (1998 et 2000).

4.2 Altération atmosphérique des verres autonettoyants

Ces verres sont-ils sensibles à la *lixiviation* et à la *corrosion* ? L'étude de Paz et al. (1995) montre que lors du dépôt du film de TiO_2 , une migration de l'oxyde de sodium du verre dans le film peut être observée. Il se forme alors soit une phase brookite (une des trois formes du

TiO₂ avec l'anatase et le rutile), soit une phase Na₂O.nTiO₂ qui a pour conséquence de diminuer la photoactivité du TiO₂. Les auteurs ont amené l'idée d'introduire une sous-couche agissant comme une barrière pour empêcher la migration de Na₂O.

Dans le cadre du projet européen Self-Cleaning Glass (2004-2007) dans lequel le LISA est actuellement impliqué, aucune marque de lixiviation, ni de cratères de corrosion, n'ont été constatés sur des verres autonettoyants commerciaux après 18 mois d'exposition. Qu'en est-il du *dépôt* ? Les résultats préliminaires confirment ceux obtenus sur le verre à vitres : ce sont les fines particules qui constituent, de par leur nombre, plus de 96% du dépôt. La figure 6 montre les différentes fractions représentant la masse de l'aérosol, celle des particules néoformées ou déposées par sédimentation et impaction sur un verre standard et sur un verre autonettoyant exposés à l'abri de la pluie pendant 9 mois en condition réelle de pollution de fond. La répartition des différentes fractions est assez semblable dans l'air et sur le verre standard avec l'ordre suivant : espèces solubles > insolubles > matière organique particulaire (MOP) >> carbone élémentaire (CE). Sur le verre autonettoyant, le pourcentage de matière organique particulaire chute par rapport au verre standard : les concentrations en MOP s'élèvent à 1,26 µg/cm² pour le verre standard et à 0,26 µg/cm² pour le verre autonettoyant. La réactivité du verre autonettoyant et sa capacité à dégrader la matière organique par photocatalyse sont ainsi mises en évidence en condition réelle d'exposition à la pollution de fond. Des résultats sont en cours d'acquisition pour vérifier si cette capacité reste active au cours du temps.

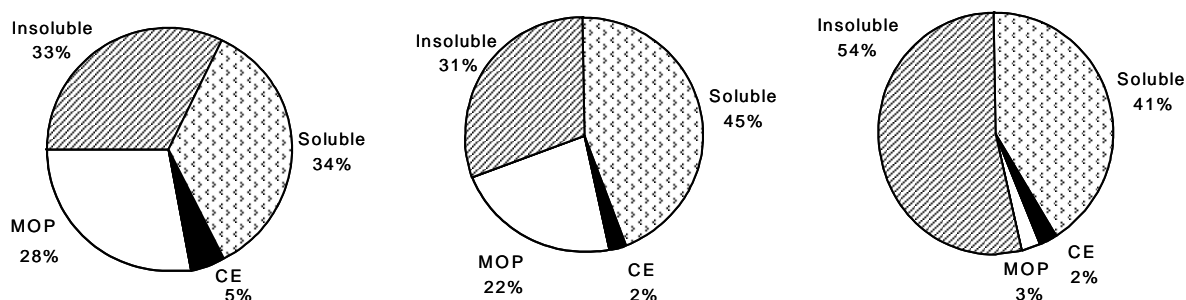


Figure 6 : Pourcentage des différentes fractions constituant l'aérosol (à gauche), le verre à vitres (au centre) et le verre autonettoyant (à droite) ; (CE : carbone élémentaire, MOP : matière organique particulaire).

5. Conclusion

A l'heure actuelle, la salissure ou l'encrassement des vitrages est l'un des phénomènes d'altération les plus visibles en environnement urbain. Cette altération superficielle entraîne inévitablement une dégradation des propriétés optiques du verre en diminuant progressivement sa transparence. Cet encrassement peut évoluer en encroûtement capable d'opacifier totalement le verre en particulier en l'absence de nettoyage régulier. Les coûts d'entretien considérables engendrés par ce phénomène touchent également la pierre, les mortiers, les peintures et les divers enduits de façades. Chaque année, plusieurs centaines de millions d'euros sont allouées au nettoyage des salissures induites par l'importance des émissions du trafic automobiles. Pour diminuer l'impact de la pollution micro à nanoparticulaire sur les matériaux, il est possible de s'orienter vers des matériaux dont la surface est traitée de façon à faciliter le nettoyage ou à réduire l'encrassement. Des recherches dans ce domaine sont actuellement en cours dans le milieu industriel. Il est possible également de diminuer l'impact de la pollution particulaire en jouant sur l'intensité du trafic.

Différents scénarios de réduction de pollution et leurs conséquences en terme de coûts-bénéfices sur l'entretien des matériaux sont en cours de modélisation à l'échelle européenne.

Remerciements : ces travaux ont notamment bénéficié du soutien financier de la Commission européenne (Contrat Self-Cleaning Glass - NMP3-CT-2003-505952) du 6^{ème} PCRD.

Références

- Adams S.J., Kibrya R., Brimblecombe P. (2002). A particle accumulation study during the reconstruction of The Great Court, British Museum, *Journal of Cultural Heritage*, 283-287.
- Bunker B.C. (1994). Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 179, 300-308.
- Chartier P. (1997). La surface du verre: bases scientifiques pour la recherche industrielle. *Verre*, 3, 5-13.
- Doremus R.H. (1975). Interdiffusion of Hydrogen and alkali ions in a glass surface, *J. Non-Cryst. Solids*, 19, 137.
- Doremus R.H. (1979). Treatise on Materials Science and Technology, 17, Tomozawa M. and Doremus R.H. Ed., Academic, New York, 41-69.
- Douglas R.W., El-Shamy T.M. (1967). Reactions of glasses with aqueous solution. *J. Am. Ceram. Soc.*, 50, 1-8.
- El-Shamy T.M., Douglas R.W. (1972). Kinetics of the reaction of water with glass. *Glass Technol.*, 13, 77-80.
- Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 1-21.
- Fujishima A., Tryk D.A., Watanabe T., Hashimoto K. (1998). Titanium oxide-coated glass: self-cleaning and anti-fogging properties and applications, *International Glass Review – Flat Glass Processing*, 2, 114-116.
- Hench L.L., Clark A. (1978). Physical Chemistry of glass surface. *J. Non-Cryst. Solids*, 28, 83-105.
- Ionescu A., Lefèvre R., Chabas A., Lombardo A., Ausset P., Candau Y., Rosseman L. (2006). Modeling of soiling based on silica-soda-lime glass exposure at six european sites. *Science of the total environment*, sous presse.
- Lefèvre R., Derbez M., Grégoire M., Ausset P. (1998). Origin of sulphated grey crusts on glass in polluted urban atmosphere: the stained-glass windows of Tours Cathedral (France). *Glass Sci. Technol., Glotech. Ber.*, 71, 75-80.
- Linsebigler A. L., Lu G., Yates J.T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, 95, 735-758.
- Lombardo T., Chabas A., Lefèvre R., Verità. M., Geotti-Bianchini F. (2005a). Weathering of a float glass exposed outdoors in an urban area. *Glass Technology*, 46, 3, 271-276.
- Lombardo T., Chabas A., Ionescu, R. Lefèvre (2005b). Modelling the soiling of float glass in polluted atmosphere. *Glass Technology*, 46, 2, 192-196.

- Lombardo T., Ionescu A., Lefèvre R., Chabas A., Ausset P. (2005c). Soiling of silica-soda-lime float glass in urban environment: measurements and modelling. *Atmospheric Environment*, 39, 989-997.
- Munier I. (2000). Impact de la pollution atmosphérique urbaine sur l'altération de verres modèles de faible durabilité, Thèse de l'Université Paris XII – Val de Marne, 417 p.
- Munier I., Lefèvre R. (2000). Comparison of the particles and cements of sulphated crusts from stained-glass, lead and stone of the Sainte-Chapelle in Paris. *5th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, Seville, 36.
- Munier I., Lefevre R.A., Geotti-Bianchini F., Verità M. (2002). Influence of polluted urban atmosphere on the weathering of low durability glasses. *Glass Technology*, 43, 225-237.
- Paz Y., Luo Z., Rabenberg L., Heller A. (1995). Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass, *Journal of Materials Research*, 10, 11, 2842-2848.
- Paul A., (1977). Chemical durability of glasses; a thermodynamic approach, *J. Mater. Sci*, 12, 2246-2268.
- Römich H. (1999). Historic glass and its interaction with the environment. *The conservation of Glass and Ceramics*, James & James, London, 5-14.
- Römich H., Fuchs D.R., Leissner J. (1998). Glass sensor studies for the evaluation of protective glazing on Stained glass windows: a survey of results after 10 years experience, Monitoring of environmental Effects with Glass Sensors. In: *Proceedings of XIXth International Colloquium: Stained glass as monumental painting*, Kraków, 165-171.
- Schwar J.R. (1998). Nuisance dust deposition and soiling rate measurements, *Environmental Technology*, 19, 223-229
- Sholze H. (1991). Glass, nature, structure and properties, New York, Springer-Verlag, 454p.
- Smets B.M.J., Lommen T.P.A.(1983). The role of molecular water in the leaching of the glass. *Phys. and Chem. of Glasses*, 24, 1, 35-36.
- Smets B.M.J., Tholen M.G.W. (1985). The absence of a mixed-alkali effect in the leaching of corrosion-resistant glasses. *Journal of Mat. Science*, 20, 1027-1032.
- Sterpenich J., Libourel G. (2001). Medieval Stained Glass Windows: a Physical and Chemical Characterization of Alteration, *Science and technologies of the materials and of the environment for the protection of stained glass and stone monuments*, Edited by R. A. Lefèvre, *European Commission Research report n° 14*, European Communities, Luxembourg, 171-180.
- Tidblad J., Kucera V., Mikhailov A.A., Henriksen J., Kreislova K., Yates T., Stöckle B., Schreiner M (2001). UN-ECE ICP Materials: dose-response functions on dry and wet acid deposition effects after 8 years of exposure. *Water, Air and Soil Pollution*, 130, 1457-1462.
- Verità M., (2001). Glass, its Nature, Properties and Deterioration mechanisms, *Science and technologies of the materials and of the environment for the protection of stained glass and stone monuments*, Edited by R. A. Lefèvre, *European Commission Research report n° 14*, European Communities, Luxembourg, 29-39.
- Watt J., Hamilton R. (2003). The soiling of buildings by air pollution. Edited by P. Brimblecombe, *Air pollution Reviews*, vol. 2, The effects of air pollution on the built environment, 289-334. Imperial College Press, London, United Kingdom.
- Zarzycki J. (1982). Le verre et l'état vitreux, Paris, Masson, 391 p.

